

ELECTROPHOTOGRAPHIC COLOR TONER*Citation 3*

Publication number: JP4102864
Publication date: 1992-04-03
Inventor: MAEDA SATOSHI; HOTSUTA YASUNARI;
WASHISAWA MEGUMI; YAMADA YOZO
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- International: G03G9/09; G03G9/087; G03G9/09; G03G9/087; (IPC1-
7): G03G9/087; G03G9/09
- European:
Application number: JP19900222047 19900822
Priority number(s): JP19900222047 19900822

Report a data error here**Abstract of JP4102864**

PURPOSE: To obtain images having excellent color reproducibility and good color tones by forming color toner particles to a sharp grain size distribution and to a spherical shape, confining the average grain size to small sizes and within a specific range and incorporating a proper ratio of a phthalocyanine yellow pigment into the particles. CONSTITUTION: The color toner consists essentially of the substantially spherical resin with which the particles having ≥ 0.8 sphericity occupy $\geq 80\%$ of the entire part. The phthalocyanine yellow pigment which has 3 to 8μm average grain size D and with which the particles having the diameter within the 0.5 to 3D range occupy $\geq 70\%$ of the entire part in number average is incorporated at 1 to 25wt.% into the toner. The toner constituted of such particle shape, grain size, grain size distribution, and color material has the sharp grain size distribution and the spherical shape and the surface smoothing characteristic of the toner layer after fixing is improved to improve the neutral tint reproducibility of the images. Further, the toner having the optimum hue and saturation to expand the neutral hue region from blue to green centering at cyan is obtd.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

No family

⑯ 日本国特許庁 (J.P.)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-102864

⑮ Int. Cl. 5

G 03 G 9/09
9/087

識別記号

府内整理番号

⑯ 公開 平成4年(1992)4月3日

7144-2H G 03 G 9/08

361
381

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 電子写真用カラートナー

⑮ 特願 平2-222047

⑯ 出願 平2(1990)8月22日

⑰ 発明者 前田郷司 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

⑰ 発明者 堀田泰業 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

⑰ 発明者 鶴沢めぐみ 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

⑰ 発明者 山田陽三 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

⑯ 出願人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明細書

1. 発明の名称

電子写真用カラートナー

2. 特許請求の範囲

(1) 電子写真方式においてカラー画像を実現するためには用いられるカラートナーの内、特にシアン・カラートナーにおいて、該カラートナーが、真球度(短径と長径の比)0.8以上の粒子が全体の80重量%以上占める実質球形の樹脂を主成分とする粒子であり、該粒子の平均粒径が3~8μmであり、平均粒径をDとした場合に直径が0.5Dから2Dの範囲に入る粒径の粒子が数平均で全体の70%以上を占め、かつ、フタロシアニン系顔料を1~25重量%含有することを特徴とする電子写真用カラートナー。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真方式の複写機、レーザープリンタ、等における現像剤に用いられるトナーに

関する。さらに詳しくは、カラー画像の形成に用いられるプロセスカラートナーに関し、その中でも特にシアンに着色されるトナーに関する。

(従来の技術)

一般に電子写真方式とは、セレン、アモルファスシリコン、酸化亜鉛等の無機系、あるいは、ジアゾ化合物、色素等の有機系の(多くの場合ドラム状に加工された)光導電性物質(：感光ドラム)を、まず一様に帯電させ、次いで画像変調された光を照射することにより静電潜像を形成、該静電潜像に静電気力にて粉体を付着せしめることにより現像し、必要に応じて紙あるいはフィルム等の基材上に粉体を転写した後、加圧、加熱等の方法により定着するものである。電子写真方式は現在、複写機、レーザープリンタ等に広く用いられている。

電子写真方式において感光ドラム上の静電潜像を現像し、最終的には紙あるいはフィルム等の基材に転写されて画像を形成する粉体をトナーと称する。これらトナーは、通常、鉄粉、フェライト

等の担体粒子（：キャリア）と混合され、いわゆる現像剤として用いられる。

カラー画像を形成するために用いられるカラートナーにおいては、一般にプロセスカラーと呼ばれる所定の色調、すなわちイエロー、マゼンタ、シアン、なる減法混色の三原色に着色されたトナーが用いられる。

特にシアンに着色するための色材としては、ニトロ系、アゾ系、ステルベンアゾ系、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、メチル系、チアゾール系、アントラキノン系、インダミン系、アジン系、オキサジン系、チアジン系、硫化染料系、インジゴイド系、フタロシアニン系等の有機系染料あるいは顔料、または、ビリジアン、コバルト緑、コバルトブルー等々の無機顔料、または酸性染料の金属塩、塩基性染料とりん酸、モリブデン酸、タンゲステン酸等との塩等々に代表されるレーキ顔料等が知られている。

従来、電子写真的現像剤に用いられるトナーとしては、熱可塑性樹脂に着色剤、荷電制御剤、流

動性改質剤、粉碎補助剤、等を加えて混練した後に粉碎、さらに分級する、いわゆる粉碎法によって作製される粒子が用いられてきた。あるいは、近年では一部に、エマルジョン重合法、懸濁重合法、シード重合法等によるトナーの研究が行なわれている。

これらトナーには種々の物理的あるいは化学的特性が要求される。さらに近年では、複写画像の品質、特に良好なるカラー画像再現性がトナーに要求される傾向にある。

（発明が解決しようとする課題）

従来の黄色系カラートナーは、そのカラー画像再現性、画像保持性、安全衛生性等において満足すべきものではない。

従来より知られている無機系の顔料には安全衛生上問題のあるものが多く、実際問題としてこれらを含むトナーを一般の複写機、プリンター等に用いることは不可能である。有機系の色材に関しても同様に安全衛生性の問題を有するものがあり、実際に色材として使用可能な物は限定される。安

- 4 -

全衛生上の問題が無い物についても、画像保持性に問題があるものが多い。すなわち、多くの有機系の色材は紫外線曝露等により変退色を生じ、特にカラー画像の保持という点で満足できるものは少ない。

以上は色材が持つ問題点であるが、カラートナーとしてのカラー画像再現性は単に使用される色材のみにより決定される物ではない。

プロセスカラーとしての色再現性に関し、色材により着色されて得られたトナーの色相は重要な要因のひとつである。しかしながら、複数の色を重ね合わせた際の色再現性を、単にトナーの色相のみで評価することはできない。静電写真方式のように、ある大きさを持った着色粒子の集合体として色再現が行われる系での混色メカニズムは、単純な加法混色、または減法混色ではなく非常に複雑である。異なる色のトナーが重なった部分においては主として減法混色が行われ、異なる色のトナーまたは、異なる色の重なりにより生じた色が平面的に併置された部分においてはその面積比

に応じた加法混色が主として行われる。トナーの色相の決定は、この様に複雑な色再現メカニズムを考慮した上で行われる物である。

ところが、従来の粉碎法により得られるトナーにおいては、平均粒径そのものが大きく、なおかつその粒度分布も広くブロードであるために、異なる色が併置された部分の面積比に応じた加法混色が十分に行えない。そのため実際に画像を肉眼で観察した場合において細かな色斑を生じ、画像の肌理が粗くなるといった問題を生じている。

また、トナー粒子の粒度分布が広く、なおかつ形状が不定形であるため、定着後のトナー層の表面性に問題を生じる。すなわち、画像表面および、異なる色のトナーが重なり合った部分の界面等での平滑性が劣るために入射光の表面散乱、ないしは界面散乱を生じ、そのため十分な減法混色が行えない。その結果として、全体の混色メカニズムにおいて面積比に応じた加法混色が支配的になり、混色による色再現域を著しく狭めてしまう等の問題が生じている。

- 5 -

- 8 -

本発明者らはかかる状況に鑑み、特にカラートナーとしての色再現性に優れるシアントナーを得るべく綴々研究を重ねた結果、特定の粒子形状、粒径、粒度分布を有し、なおかつ、特定の色材により着色されたトナーが極めて優れたカラー画像再現性を示すことを見いだし、次なる発明に到達した。

(課題を解決するための手段)

すなわち本発明は、電子写真方式においてカラー画像を実現するために用いられるカラートナーの内、特にシアン・カラートナーにおいて、該カラートナーが、真球度（短径と長径の比）0.8以上の粒子が全体の80重量%以上占める実質球形の樹脂を主成分とする粒子であり、該粒子の平均粒径が3～8μmであり、平均粒径をDとした場合に直径が0.5Dから2Dの範囲に入る粒径の粒子が数平均で全体の70%以上を占め、かつ、フタロシアニン系顔料を1～25重量%含有することを特徴とする電子写真用カラートナーである。

本発明において粒子の主成分となる樹脂は、特

-7-

本発明においては、トナーを構成する粒子の80重量%以上が真球度（短径と長径の比）、0.8以上である必要がある。また該粒子の平均粒径は3～8μmの範囲にある必要がある。さらに粒子の粒度分布においては、平均粒径をDとした場合に直径が0.5Dから2Dの範囲に入る粒径の粒子が数平均で全体の80%以上を占める程度のシャープな分布である必要がある。粒子の形状、平均粒径、粒度分布が所定の範囲内にない場合には、カラー画像再現性、特に中間色の色再現性に問題が生ずる。

本発明における、真球度（短径と長径の比）0.8以上の粒子が全体の80重量%以上占める実質球形の樹脂を主成分とする粒子であり、該粒子の平均粒径が3～8μmであり、平均粒径をDとした場合に直径が0.5Dから2Dの範囲に入る粒径の粒子が数平均で全体の80%以上を占めるというシャープな粒度分布をもつ樹脂粒子を得る方法としては、例えば、イオン性基含有ポリエスチル樹脂を主成分とする水系分散体で該樹脂の

-8-

にこれを限定するものではないが、ステレン/アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエスチル系樹脂等を使用することができるが、特に、紙との接着性、定着性、透明性等の点からポリオールとポリカルボン酸からなるポリエスチル樹脂を主成分とする樹脂を用いることが好ましい。

本発明に用いられる樹脂のガラス転移点は40℃以上であることが好ましい。ガラス転移点がこれより低い場合には、取扱い中あるいは保存中に凝集する傾向がみられ、保存安定性に問題を生ずる場合がある。

また本発明に用いられる樹脂の軟化点は80～150℃の範囲であることが好ましい。樹脂の軟化温度をこれより低く抑えたトナーにおいては、取扱い中あるいは保存中に凝集する傾向がみられ、特に長期間の保存において、流动性が大きく悪化する場合がある。軟化点がこれより高い場合には定着性に支障をきたす。また定着ロールを高温に加熱する必要が生じるために、定着ロールの材質、ならびに複写される基材の材質が制限される。

-8-

対イオン基を含有するビニルモノマーを当量比で0.8から2.0を重合させることにより製造する方法を例示することができる。

ここに、ポリエスチル樹脂とは、主として、ジカルボン酸樹脂とグリコール成分とからなる。ジカルボン酸成分には、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,5-ナフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、P-Oキシ安息香酸P-（ヒドロキシエトキシ）安息香酸などの芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、スマール酸、マレイイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、等の不飽和脂肪族、および、脂環族ジカルボン酸等がある。

必要によりトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等のトリおよびテトラカルボン酸を少量含んでも良い。

グリコール成分には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパン

-10-

ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペントアンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グエテレンジグリコール、ジプロピレンジグリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ベンタジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、スピログリコール、1, 4-フェニレンジグリコール、1, 4-フェニレングリコールのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレンジグリコール、ポリプロピレンジグリコール、ポリテトラメチレンジグリコール等のジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、等がある。

必要により、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ベンタエルスリトル等のトリオールおよびテトラオールを少量含んでも良い。

ポリエステルポリオールとしては、他に、ヒカブロラクトン等のラクトン類を開環重合して得

られる、ラクトン系ポリエステルポリオール類があげられる。

ポリエステル樹脂に含まれるイオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基、もしくはそれらの塩等のアニオン性基、または第1級ないし第3級アミン基等のカチオン性基であり、好ましくは、スルホン酸金属塩基がある。

ポリエステルに共重合可能なスルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸としては、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7ジカルボン酸、5[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸等の金属塩をあげることができる。金属塩としてはLi、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe等の塩があげられる。特に好ましいものは5-ナトリウムスルホイソフタル酸である。

スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸は、該水系分散体が得られる限りその量に限定は認められないが、概ね20~500当量/1000000 g

- 11 -

- 12 -

の範囲内が適当である。

本発明においてポリエステル樹脂は、単独あるいは必要により2種以上併用することができる。また、溶融状態、溶液状態で、アミノ樹脂、エポキシ樹脂イソシアネート化合物等と混合することもでき、またさらに、これらの化合物と一部反応させることもできる。得られた部分反応生成物は同様に水系分散体の原料として供されることも可能である。

本発明のイオン性基含有ポリエステル樹脂を主成分とする水系分散体は公知の任意の方法によって製造することができる。すなわち、ポリエステル樹脂と水溶性有機化合物とを50~200℃であらかじめ混合し、これに水を加えるか、あるいはポリエステル樹脂と水溶性有機化合物との混合物を水に加え、40~120℃で攪拌することにより製造される。あるいは水と水溶性有機化合物との混合溶液中にポリエステル樹脂を添加し、40~100℃で攪拌して分散させる方法によつても製造される。

本発明における「対イオン基を含有するビニルモノマー」とは、ポリエステル樹脂に含有されるイオン性基の反対のイオン性基（ポリエステル樹脂に含有されるイオン性基がアニオン性基のときの対イオン性基はカチオン性基、また、ポリエステル樹脂に含有されるイオン性基がカチオン性基のときの対イオン性基はアニオン性基）を有するビニルモノマーを意味する。かかるイオン性基は、ポリエステル樹脂の安定な水系分散体を形成させる上で必須である。

対イオン性基の量はポリエステル樹脂中のイオン性基の量に対して、ビニル重合可能なモノマーを重合してなるポリマー中の対イオン性基の量が、当量比で0.8~2.0、好ましくは0.85~1.5の範囲である。かかる範囲の下限に満たないときは、微粒子の合体、成長が起こりにくく、また上限を越えても微粒子の成長に寄与しないばかりか樹脂粒子の耐水性低下等の不都合を惹起することがある。

カチオン性基含有ビニルモノマーとしては、例

- 13 -

- 14 -

えば、2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-N,N-ジプロピルアミノ(メタ)アクリレート、2-N-t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-(4-モルホリノ)-エチル(メタ)アクリレート、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、アミノスチ社激素函あげられる。

また、アニオン性基含有ビニルモノマーとしては(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フロトン酸、マレイン酸、フマル酸、等のカルボキシル基またはその塩を含有するモノマー、ステレンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、ビニルエチルベンゼンスルホン酸、イソプロペニルベンゼンスルホン酸、2-クロロスチレンスルホン酸、2-メチル-4-クロルスチレンスルホン酸、ビニルオキシベンゼンスルホン酸、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、(メタ)アクリル酸のスルホエチル、もしくはスルホプロピルエステ

-15-

ル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の、スルホン酸基またはその塩を含有するモノマー、アゾドホスホキシエチル(メタ)アクリレート、アゾドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート3-クロロ-2-アゾドホスホキシプロピルメタクリレート、ビス(メタ)アクリロキシエチルホスフェート、ビニルホスフェート等のリン酸基またはその塩を含有するモノマー等があげられる。

なお本発明の目的を達成する上で、カチオン性基含有ビニルモノマーとアニオン性基含有ポリマーの組合せがより望ましい。また公知のノニオン性モノマーを適宜使用することは差し支えない。

ビニルモノマーを重合させる際に使用する重合開始剤に特に制限はなく、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル等の有機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)等のアゾ化合物、過硫酸塩、過酸化水素、過マンガン酸塩等の無機過酸化物、前記無機過酸化物と亜硫酸

-16-

塩、重亜硫酸塩、メタ亜硫酸塩、ヒドロ亜硫酸塩、チオ硫酸塩、鉄塩、磷酸等の還元剤との水溶性レドックス系開始剤等があげられるが、安全性、工業的観点からは水溶性レドックス系開始剤が好ましい。重合性開始剤の使用量は、ビニルモノマーに対して、概ね0.1~3重量%の範囲内である。

重合温度については一般的に規定することは困難であるが、水系媒体中に分散したポリエステル樹脂微粒子を、ビニルモノマーの重合につれて合体させ、球状に成長させる上でポリエステル樹脂のガラス転移点(T_g)以上の温度条件を採用することが望ましく、該温度未満の条件では不定形の粒子を生成しやすい。なおポリエステル樹脂の溶剤や可塑剤を併用することにより、ポリエステル樹脂の見かけのガラス転移点(あるいは最低造膜温度)を低下させ、かかる温度以上の条件で重合させることもできる。かかる溶剤や可塑剤の種類については限定ではなく、重合を阻害しない限りポリエステル樹脂の種類に応じて公知のものの中から適宜選択される。

-17-

その他の重合条件については、常法に従って実施されるが、ポリエステル樹脂微粒子の水系分散体中へ、ビニルモノマーをあらかじめ仕込み、次いで重合開始剤を滴下する手段がポリエステル樹脂微粒子の急激な合体、凝集等の問題が無いので好ましい。

得られたポリエステル樹脂粒子の水系分散液は、濾過、凍結乾燥、噴霧乾燥等の常法に従って乾燥粉末として取り出される。

かくして、本発明における電子写真用カラートナーの主体となる、真球度0.8以上の粒子が全体の80%以上存在し、その平均粒径が3~8μmであり、かつ、平均粒径をDとした場合に直径が0.5Dから2Dの範囲に入る粒径の粒子が数平均で全体の70%以上を占めるシャープな分布を有するポリエステル樹脂粒子を工業的に作製できる。

本発明におけるもう一つの必須要件は、フタロシアニン系顔料を1~25重量%含有することである。フタロシアニン系顔料としては、具体的に

-18-

は

C. I. ピグメント・ブルー 15、
 C. I. ピグメント・ブルー 15 : 1、
 C. I. ピグメント・ブルー 15 : 2、
 C. I. ピグメント・ブルー 15 : 3、
 C. I. ピグメント・ブルー 15 : 4、
 C. I. ピグメント・ブルー 16、
 C. I. ピグメント・ブルー 17、
 C. I. ピグメント・ブルー 17 : 1、
 C. I. ピグメント・グリーン 7、
 C. I. ピグメント・グリーン 13、
 C. I. ピグメント・グリーン 25、
 C. I. ピグメント・グリーン 36、
 C. I. ピグメント・グリーン 37、等を例示することができる。

また、色再現性の見地からは、

C. I. ピグメント・ブルー 15、
 C. I. ピグメント・ブルー 15 : 1、
 C. I. ピグメント・ブルー 15 : 2、
 C. I. ピグメント・ブルー 15 : 3、

C. I. ピグメント・ブルー 15 : 4、が好ましく、

最も好ましいものは

C. I. ピグメント・ブルー 15、である。該本顔料をトナーの主体となる粒子に分散させる方法としては、特に限定されないが、好ましくは、前述した樹脂粒子を製造する際の分散体を得る前に、あらかじめ樹脂に顔料を練り込んでおく方法、または、分散体中において、微粒子の合体、成長を行う際に該顔料を分散体として共存させることにより微粒子の合体と同時に粒子内に取り込む方法等を例示することができる。

本発明においては、色相の調整のために公知既存の着色剤である顔料、または染料等を補助的に用いることを制限するものではない。分光透過特性の観点からは染料を用いることが好ましく、分散染料、塩基性染料、もしくはカチオン染料、または、分散型カチオン染料等を用いて色相の調整を行ってもよい。

本発明における電子写真用トナーにおいては安

-19-

-20-

定した電荷を与えるために荷電制御剤を使用しても良い。粗体粒子（：キャリア）との摩擦により、トナーに正帯電を与える荷電制御剤としては、例えば、Ca、Ba等のチタネート、あるいはカーボネート、アルコキシ化アミン、ナイロン等のポリアミド樹脂、フタロシアニンブルー、キナクリドンレッド、アゾ系金属コンプレックスグリーン、等に代表される正のゼータ電位を持つ顔料、ジン系化合物、ステアリン酸変性ジン化合物、オレイン酸変性ジン化合物、ニグロシン等のジン系顔料、四級アンモニウム塩系化合物等がある。粗体粒子（：キャリア）との摩擦によりトナーに負電荷を与える荷電制御剤としては、例えば、カーポンブラック、ハロゲン化フタロシアニングリーン、フラバントンイエロー、ベリレンレッド等の負のゼータ電位を持つ顔料、銅、亜鉛、鉛、鉄等の含金屬アゾ系化合物等があげられる。

本発明におけるトナーにおいては、例えばアルミニナ微粒子、シリカ微粒子等の流動性改質剤を添加しても良い。添加量は、特に限定されるもので

はないが、適正なる流動性を付与する観点より、好ましくはトナーに対し 0.01 ~ 5 重量%、さらに好ましくは 0.1 ~ 2 重量% 程度である。

以上述べてきた着色剤、荷電制御剤、流動性改質剤、等を粒子に処理する方法としては特に限定されるものではなく公知既存の処理方法を用いることができる。これらは例えば、粒子中に分散されてもよいし、粒子に吸着させてもよく、被覆させてもよい。

前述したように、電子写真方式のような、ある大きさを持った着色粒子の集合体として色再現が行われる系での混色メカニズムは、異なる色のトナーが置なった部分においては主として減法混色が行われ、異なる色のトナーまたは、異なる色の重なりにより生じた色が平面的に併置された部分においてはその面積比に応じた加法混色が主として行われる。

本発明におけるカラートナーにおいては、平均粒径が小さく、なによりもその粒度分布がシャープであるために、異なる色が併置された部分の面

-21-

-22-

積比に応じた加法混色性が優れ、画像を肉眼で観察した場合において「画像の肌理」が非常に細かくなる。

また、トナー粒子の粒度分布がシャープで、なおかつ球形であるため、定着後のトナー層の表面平滑性が良好である。そのため画像表面および異なる色のトナーが重なり合った部分の界面等での光の散乱が小さくなり、異なる色が重なり合った部分において減法混色がほぼ理想的に行なわれる。これらは特に画像の高濃度部分における中間色再現性に対して非常に好ましい影響を与える。

また、トナー粒子の粒度分布がシャープであるため、画像を空間周波数領域にて評価した場合に低周波のノイズ成分が低く抑えられるため、ノイズが比較的目立つ画像の低濃度部分においても肌理の細かい画像再現が行われるものである。

また本発明において用いられるフタロシアニン系顔料は、実用的見地から見た場合において、前述した電子写真特有の混色メカニズムにおいて、シアンを中心とするブルーからグリーンに至る中

間色相領域を最大限に広げる最適な色相と彩度を有するものである。

(実施例)

以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらになんら限定される物ではない。なお、実施例、比較例中に樹脂の物性は以下の方法により測定した。

・融点、ガラス転移点

示差走査型熱量計（島津製作所製）により、昇温速度10°C/分にて測定した。

・軟化点

JIS K 2351に従って測定した。

・数平均分子量（蒸気圧法）

分子量測定装置（日立製作所製）により測定した。

・荷電量

イースパートアナライザー（細川ミクロン製）により測定し、粒子を真球と仮定して表面積あたりの荷電量に換算した。

実施例 1

-24-

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、ジメチルテレフタレート 9.4重量部、ジメチルイソフタレート 9.5重量部、エチレングリコール 8.8重量部、ネオペンチルグリコール 8.0重量部、および

テトラブトキシチタネット 0.1重量部を仕込み120~230°Cで120分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、

5-ナトリウムスルホイソフタル酸

6.7重量部を加え、220~230°Cで60分間反応を続け、さらに、250°Cまで昇温した後、系の圧力1~10mmHgとして60分間反応を続けた結果、共重合ポリエステル樹脂(A1)を得た。

得られた共重合ポリエステル樹脂(A1)の分子量は2700、スルホン酸金属塩基は118当量/1000000gであった。スルホン酸金属塩基の量は共重合ポリエステル樹脂中の硫黄濃度の測定により求めた。また、共重合ポリエステル樹脂

(A1)の組成はNMR分析の結果、酸成分として、

テレフタル酸 48.5MOL%、

イソフタル酸 49.0MOL%、

5-ナトリウムスルホイソフタル酸

2.5MOL%

アルコール成分として、

エチレングリコール 61.0MOL%、

ネオペンチルグリコール 39.0MOL%

であった。

得られた共重合ポリエステル樹脂(A1)100重量部に対し、シアン色系有機顔料としてC.I.ビゲメント・ブルー15を12重量部配合し、ボールミルにて予備混合した後、ロールミルにて溶融混合し着色共重合ポリエステル樹脂(A1C)を得た。

温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つの1リットルセバラブルフラスコに、得られた着色共重合ポリエステル樹脂(A1C)34重量部とブチルセロソルブ10重量部とを、110°C

-25-

-26-

にて溶解した後、80℃の水56重量部を添加し着色共重合ポリエステルの水系分散体(B1C)を得た。

温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の1リットルセパラブルフラスコに、共重合ポリエステル水系分散体(B1C)83.4重量部、脱イオン水35重量部、および、ジメチルアミノエチルメタクリレート5.8重量部を入れ、70℃に昇温した。次に過硫酸アンモニウム0.2重量部を含む水溶液100重量部を30分間にわたって滴下した後、さらに20分間70℃に保った状態で反応を続けた。その結果、共重合ポリエステル水系分散体に存在したサブミクロンオーダーの粒子径の共重合体は粒子成長し、平均粒径5.2μm、真球度0.8以上の粒子が全体の92重量%、直徑をDとした場合に0.5D~2Dの範囲の粒径を有する粒子の占有率(個数)92%の着色ポリエステル粒子分散体(C1C)を得た。

得られた着色ポリエステル粒子分散体(C1C)を冷却、濾過、洗浄し、スプレードライヤーにて

乾燥し、シアン・トナー(T1C)を得た。

同様に、マゼンタ系色材としてモノアゾ系有機顔料C.I.ビグメント・レッド147、イエロー系色材としてアントラキノン系有機顔料C.I.ビグメント・イエロー108を用い、イエロートナー(T1Y)、マゼンタトナー(T1M)を得た。

得られた着色トナーそれぞれ1重量部をキャリア(平均粒径80μmの球状還元鉄粉)89重量部と混合し、2成分系電子写真用現像剤を得た。キャリアと混合後のトナーの帶電量は

(T1Y)	-112	μC/g
(T1M)	-114	μC/g
(T1C)	-115	μC/g

であった。これらの現像剤を用い、アモルファス・シリコンを感光体とする電子写真方式のカラー複写機により紙上に連続5000枚の複写を行った。得られた複写物はカブリおよびカスレが無く、鮮明で良好なる画像を示した。得られた画像は中間色領域において、特にグリーンからブルーにかけ

-28-

ての色相変化が滑らかであり、また低濃度の画像を再現した部分においても肌理の細かい、ざらつきのない、滑らかな中間調色再現が行えるものであった。

この現像剤を用い、同様にオーバーヘッドプロジェクタ用の透明フィルム上に複写を行った。得られた複写物は分光透過特性に優れ、オーバーヘッドプロジェクタによりスクリーン上に投影された画像は周りの無い鮮明なる色調を示した。本現像剤を用いた場合の解像度は18本/mm以上であった。また帶電特性、流動特性、絶縁性等の湿度依存性、また定着性、シャープメント性、耐オフセット性、等にも特に問題は認められなかった。

比較例1

実施例1により得られた共重合ポリエステル樹脂(A1)80重量部と、実施例1において用いられたイエロー顔料、マゼンタ顔料、シアン顔料10重量部とをそれぞれポールミルにて予備混合し、ロールミルにて熔融混合し、微粉碎機にて粉碎、分級し平均粒径が5.8μmの着色トナー

(T2Y)(T2M)(T2C)を得た。得られたトナーは0.5D以下の粒径を持つ粒子が数平均にて20%、2D以上の粒子が15%の無定形の粒子であった。

得られた着色トナーそれぞれ5重量部を実施例と同様にキャリア(平均粒径80μmの球状還元鉄粉)95重量部と混合し、2成分系電子写真用現像剤を得た。キャリアと混合後のトナーの帶電量は

(T3Y)	-71	μC/g
(T3M)	-83	μC/g
(T3C)	-88	μC/g

であった。実施例1と同様にこれらの現像剤を用い、アモルファス・シリコンを感光体とする電子写真方式のカラー複写機により紙上に連続5000枚の複写を行った。得られた複写物は細線部にカスレが多く、良好な画像を得ることができなかつた。解像度は約10本/mm程度であった。

(発明の効果)

以上述べてきたように、本発明によるトナーは、

-30-

導電特性、流動特性、絶縁性等の温度依存性、また定着性、シャープメント性、耐オフセット性、等に優れ、特に画像の鮮銳性にすぐれ、同時にカラー化の際の色再現性に優れる鮮明で良好なる色調を持つ画像を提供するものである。

特許出願人 東洋紡績株式会社

- 31 -